

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 864**

51 Int. Cl.:

D21H 21/30 (2006.01)

C07D 251/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2010 E 10755153 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2478153**

54 Título: **Composiciones de agente blanqueador fluorescente de tipo disulfo**

30 Prioridad:

17.09.2009 EP 09170579

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.04.2015

73 Titular/es:

**BLANKOPHOR GMBH & CO. KG (100.0%)
Schulstrasse 3
49577 Ankum, DE**

72 Inventor/es:

**HUNKE, BERNHARD;
TAUBER, ANDREI;
KRAEMER, MICHAEL y
KLUG, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 532 864 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de agente blanqueador fluorescente de tipo disulfo

5 La presente invención se refiere a composiciones de agente blanqueador fluorescente que contienen al menos dos agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo para el blanqueado de papel o cartón.

Es bien conocido que la blancura de papel y cartón puede mejorarse mediante la adición de agentes blanqueadores fluorescentes (FWA). Los agentes blanqueadores fluorescentes más importantes usados en la industria del papel y el cartón son derivados de bistriazinilo de ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico (ácido flavónico) sustituidos con anilino. De estos agentes blanqueadores fluorescentes son conocidos los tipos disulfo, tetrasulfo y hexasulfo. Los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo sin grupos de ácido sulfónico en los anillos de anilina tienen una solubilidad baja en agua y una afinidad elevada por fibras de celulosa. Son especialmente adecuados para su uso en la fase final en húmedo del procedimiento de fabricación de papel. Los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo hexasulfo con dos grupos de ácido sulfónico en cada anillo de anilina tienen una solubilidad alta en agua y una afinidad baja por fibras de celulosa. Son productos más especiales cuando se desea una blancura muy alta. Los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo tetrasulfo con un grupo de ácido sulfónico en cada anillo de anilina muestran un comportamiento entre los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo y los de tipo hexasulfo y se usan del modo más común para blanquear papel o cartón.

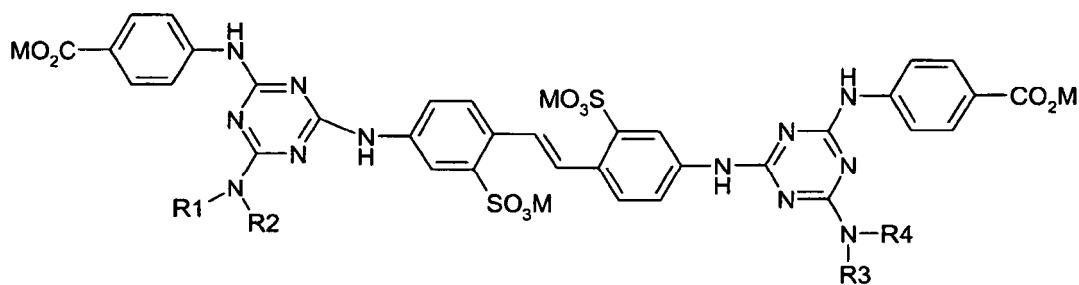
Por motivos de facilidad de manejo y de dosificación, la industria del papel y del cartón demanda agentes blanqueadores fluorescentes que se suministren en forma líquida, preferentemente como solución acuosa concentrada, que debería ser estable en almacenamientos prolongados a lo largo de un intervalo de temperatura amplio. Debido a la baja solubilidad de agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo en agua, actualmente se añaden sustancias auxiliares solubilizantes tales como urea, trietanolamina o dietilenglicol en cantidades de hasta el 30 % para proporcionar estabilidad de almacenamiento para soluciones acuosas concentradas de agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo. Estos agentes solubilizantes no tienen afinidad por celulosa y contaminan el efluente procedente de la fábrica de papel, siendo por lo tanto no deseados. El documento EP-A-1 752 453 enseña soluciones estables al almacenamiento de agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo que contienen contraiones específicos para los grupos de ácido sulfónico, contraiones que están derivados de aminoalcanoles específicos. El documento WO 02/055646 A1 divulga soluciones acuosas concentradas que contienen una mezcla de dos agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo específicos.

Como alternativa, por ejemplo por el documento EP 0 884 312 B1, se conocen suspensiones o dispersiones de agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo en agua. No obstante, para permitir la dosificación de preparaciones homogéneas en el procedimiento de fabricación de papel, habitualmente se requiere agitación.

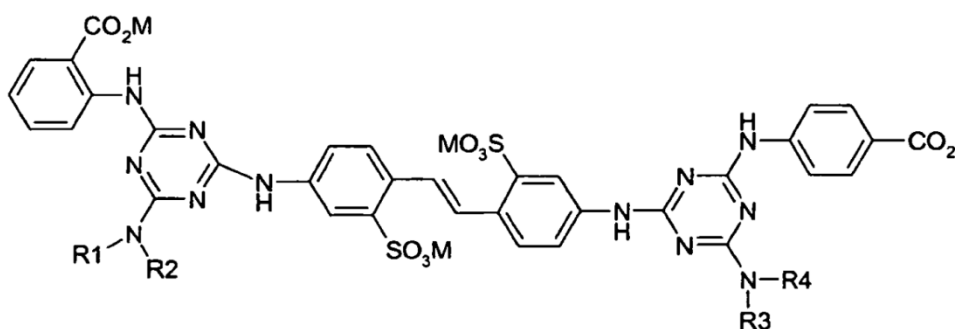
El documento WO 2006/045714 A1 divulga una composición que comprende un agente blanqueador fluorescente, un polímero formado a partir de un monómero etilénicamente insaturado específico, opcionalmente un polietilenglicol específico y agua. El documento WO 01/19804 A1 se refiere a compuestos de ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico que son útiles como agentes blanqueadores fluorescentes o para eliminar manchas en materiales fotográficos. El documento WO 98/42685 A1 se refiere a otros compuestos de ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico específicos útiles como agentes blanqueadores fluorescentes o para inhibir (inactivar) el efecto de agentes blanqueadores fluorescentes aniónicos en sustratos.

Sorprendentemente, se ha encontrado que los problemas de la técnica anterior pueden superarse usando mezclas o combinaciones de agentes blanqueadores de tipo disulfo específicos que tienen grupos de ácido carboxílico en los anillos de anilina. Estas mezclas, cuando se usan para blanquear papel o cartón, proporcionan papel o cartón de blancura mejorada. Además, los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo usados permiten que se formen preparaciones o soluciones acuosas concentradas estables, sin la adición de sustancias auxiliares solubilizantes. Además, el procedimiento de producción de estos agentes blanqueadores fluorescentes es más económico, en comparación con los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo usados comúnmente, ya que prescinde de etapas de aislamiento y filtración laboriosas.

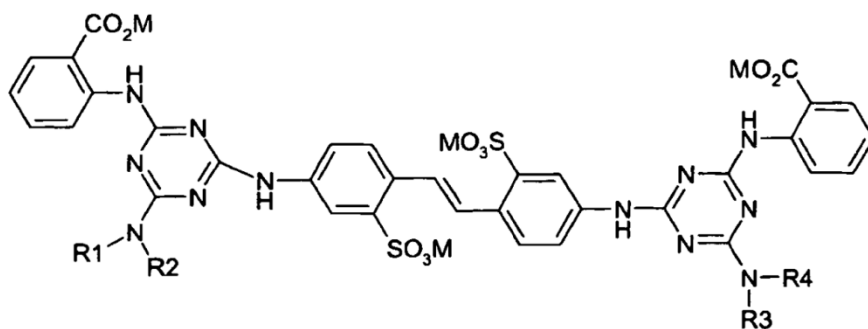
55 Por lo tanto, la presente invención se refiere a composiciones de agentes blanqueador fluorescente (FWA) adecuadas para blanquear ópticamente papel o cartón, en las que las composiciones contienen al menos dos agentes blanqueadores fluorescentes seleccionados de los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmula (1), fórmula (2) y fórmula (3)



(1)



(2)



(3)

en las que

- 5 R₁, R₂, R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, alquilo C₁ - C₄, cianoalquilo C₂ - C₄, hidroxialquilo C₂ - C₄ o alcoxialquilo C₁ - C₄; o R₁ y R₂ o R₃ y R₄, independientemente uno de otro, junto con un átomo de N forman un anillo de morfolina, piperidina o pirrolidina; o -(CH₂)_i-SO₃M, donde i es 1, 2 ó 3; o -(CH₂)_i-COOR, -(CH₂)_i-CONHR, -(CH₂)_i-OR, donde i es un número entero de 1 a 4, R es alquilo C₁-C₃ o tiene el mismo significado que M;
- 10 M representa hidrógeno, o un equivalente de un catión, en particular Li, Na, K, Ca, Mg, amonio que está o amonio mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₂-C₄.

La invención también se refiere a un proceso de preparación de composiciones de agentes blanqueadores fluorescentes, y a su uso para blanquear papel en la pulpa o en la superficie, por ejemplo en aplicaciones de recubrimiento o de prensa de encolado. Además, la invención se refiere a un proceso para blanquear papel y al papel que puede obtenerse mediante ese proceso. En la descripción posterior, las figuras y las reivindicaciones se describen realizaciones preferentes de la invención.

La Fig. 1 es un diagrama que muestra el rendimiento de blanqueado de diferentes agentes blanqueadores fluorescentes y mezclas de los mismos.

En una realización preferente de la invención, la composición de agentes blanqueadores fluorescentes es una composición final en húmedo y el proceso es un proceso para blanquear papel, en el que se pone en contacto una pulpa o suspensión de pulpa con dicha composición. En otra realización preferente, la composición de agente blanqueador fluorescente se usa para preparar un licor de prensa de encolado o una composición de recubrimiento.

Según la invención, la composición o mezcla contiene al menos dos de los compuestos de bis-triazinilamino-estilbena de las fórmulas (1), (2) y (3) definida anteriormente. En el contexto de la invención, en las fórmulas (1), (2) y (3), el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, y los sustituyentes posibles del grupo alquilo, que son grupos alcoxi, ciano y/o hidroxilo, pueden estar unidos en cualquier posición de la cadena de alquilo. En la presente invención, alcoxiálquilo C₁ - C₄ significa alquilo C₁ - C₄ sustituido con alcoxi C₁ - C₄. En una realización preferente, R₁, R₂, R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, hidroalquilo C₂ - C₄, alcoxiálquilo C₁ - C₄ o alquilo C₁ - C₄, preferentemente hidroalquilo C₂ - C₄ o alcoxiálquilo C₁ - C₄, en particular hidroxietilo o hidroxisopropilo. Del modo más preferente, R₁, R₂, R₃ y R₄ representan hidroxietilo.

Realizaciones preferentes de M son hidrógeno, Na, K, Ca, Mg, en particular M es Na, K o hidrógeno, del modo más preferente es Na.

Los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmulas (1), (2) y (3) y las mezclas de los mismos pueden prepararse mediante procedimientos conocidos. Los agentes blanqueadores fluorescentes se usan como ácidos libres o como sales de los mismos, preferentemente sales de metales alcalinos. En general, los compuestos se preparan haciendo reaccionar cloruro cianúrico con ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico o una sal del mismo, ácido 2-aminobenzoico y/o ácido 4-aminobenzoico, y aminas alifáticas sustituidas o compuestos heterocíclicos. La relación de ácido 2-aminobenzoico con respecto a ácido 4-aminobenzoico puede seleccionarse de modo que se obtenga en la mezcla la relación deseada de los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmulas (1), (2) y/o (3). Son conocidos los procesos a título de ejemplo descritos en los Ejemplos 3 y 4 más adelante. La patente PL 61710 divulga la preparación de algunos agentes blanqueadores fluorescentes específicos de las fórmulas definidas anteriormente con un grupo de ácido carboxílico en la posición p de cada anillo de anilina. La patente GDR (DDR) 55 668 divulga otro proceso de preparación de algunos agentes blanqueadores fluorescentes de las fórmulas definidas anteriormente. La purificación de los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmulas (1), (2) y (3) es sencilla y, por lo tanto, más económica que para los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo que se usan comúnmente, ya que pueden obviarse etapas de aislamiento. La purificación podría llevarse a cabo, por ejemplo, mediante una filtración con membrana. A diferencia de las etapas de evaporación de agua o de precipitación de sal divulgadas en la patente PL 61710, la purificación de los agentes blanqueadores fluorescentes puede lograrse mediante una filtración con membrana y el producto obtenido puede usarse como tal. Esto es debido a la solubilidad sorprendentemente más elevada de los agentes blanqueadores fluorescentes.

La composición de los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmulas (1), (2) y/o (3) puede producirse en forma de una mezcla con la relación deseada de los agentes blanqueadores fluorescentes. Más adelante, en los Ejemplos, se describen procesos adecuados. Como alternativa, la composición puede producirse preparando por separado los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmulas (1), (2) y/o (3) mediante los procedimientos conocidos en la técnica y como se ha descrito anteriormente, y después combinándolos o mezclándolos conjuntamente en la relación deseada después de su preparación.

La composición de la invención contiene al menos dos, en particular dos o tres, agentes blanqueadores fluorescentes seleccionados de agentes blanqueadores fluorescentes de las fórmulas (1), (2) y (3). En una realización preferente, la composición comprende los agentes blanqueadores fluorescentes de las fórmulas (1) y (2). En otra realización preferente, la composición comprende los agentes blanqueadores fluorescentes de las fórmulas (1) y (3). En otra realización preferente, la composición comprende los agentes blanqueadores fluorescentes de las fórmulas (2) y (3). En una realización particularmente preferente, la composición comprende los agentes blanqueadores fluorescentes de las fórmulas (1), (2) y (3). La composición puede contener también uno o más de cada uno de los agentes blanqueadores fluorescentes de las fórmulas (1), (2) y/o (3). Además, la composición puede contener uno o más agentes blanqueadores fluorescentes basados en bis-triazinilamino-estilbena o diestiril-bifenilo.

Las cantidades de los agentes blanqueadores fluorescentes presentes en la composición dependen del número de agentes blanqueadores fluorescentes presentes y de qué agentes blanqueadores fluorescentes están presentes. Según la invención la composición contiene preferentemente al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (1) en una cantidad del 0 al 99 % en peso, preferentemente del 2 al 90 % en peso, más preferentemente del 5 al 80 % en peso; al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (2) en una cantidad del 0 al 99 % en peso, preferentemente del 2 al 90 % en peso, más preferentemente del 5 al 80 % en peso; y al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (3) en una cantidad del 0 al 99 % en peso, preferentemente del 2 al 90 % en peso, más preferentemente del 5 al 80 % en peso; en cada caso en base al 100 % en peso de la cantidad total de los agentes blanqueadores fluorescentes presentes de las fórmulas (1), (2) y/o (3). En otra realizaciones la composición contiene al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (1) en una cantidad del 10 al 80 % en peso, en particular del 20 al 70 % en peso, al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (2) en una cantidad del 10 al 60 % en peso, en particular del 10 al 50 % en peso y al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (3) en una cantidad del 10 al 80 % en peso, en particular del 20 al 70 % en peso, en cada caso en base al 100 % en peso de la cantidad total de los agentes blanqueadores fluorescentes presentes de las fórmulas (1), (2) y/o (3).

La composición de agente blanqueador fluorescente puede estar presente en forma líquida, en particular como una solución, o en forma de un polvo. En realizaciones preferentes, las composiciones contienen agua, en particular en una cantidad del 20 al 90 % en peso, en base al 100 % en peso de la cantidad total de agentes blanqueadores fluorescentes y agua. Dichas composiciones o mezclas acuosas de agentes blanqueadores fluorescentes están presentes en forma líquida, en particular como una solución. Preferentemente, aquellas están exentas de partículas blanqueadoras cristalinas, en particular sus formas hidratadas.

Las composiciones de agentes blanqueadores fluorescentes, en particular las composiciones acuosas, pueden contener una cantidad pequeña de sustancias auxiliares. Esto puede ser particularmente relevante para composiciones de agentes blanqueadores fluorescentes usadas en regiones frías para potenciar la estabilidad al frío de las preparaciones. En una realización preferente, la composición acuosa de agentes blanqueadores fluorescentes contiene menos del 30 % en peso, preferentemente menos del 20 % en peso, más preferentemente menos del 15 % en peso, en particular menos del 10 % en peso de componentes diferentes de los agentes blanqueadores fluorescentes y agua, por ejemplo, pueden usarse sustancias auxiliares de formulación, tales como agentes de normalización, composiciones tensioactivas, antiespumantes, espesantes orgánicos, conservantes y/o electrolitos. No obstante, por razones ecológicas, la preparación acuosa de agentes blanqueadores fluorescentes contiene preferentemente solo cantidades muy pequeñas de otros componentes, por ejemplo auxiliares o aditivos orgánicos, particularmente en conjunto menos del 3 % en peso, en particular menos del 1 % en peso, en base al 100 % en peso de la composición acuosa de agentes blanqueadores fluorescentes. De modo particularmente preferente, la composición no contiene codisolventes orgánicos ni/o urea. En otra realización preferente, la composición consiste, o consiste esencialmente, en agentes blanqueadores fluorescentes y agua.

La composición acuosa de agentes blanqueadores fluorescentes se prepara preferentemente introduciendo los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmulas (1), (2) y/o (3) o sus mezclas en la proporción deseada en forma de polvo o de solución concentrada del mismo en agua. Pueden añadirse opcionalmente coadyuvantes durante o después de la preparación de la mezcla.

La composición según la invención puede usarse para blanquear papel o cartón, preferentemente en la suspensión de pulpa (masa) o en la pulpa, en particular en el producto final en húmedo. Como alternativa, la composición puede usarse para blanquear papel en la superficie. En aplicaciones finales en húmedo las composiciones pueden añadirse en cualquier punto del circuito de la pulpa, por ejemplo, recipientes o tuberías, antes de la formación de la hoja. En función del proceso de fabricación de papel usado, las composiciones pueden añadirse al proceso de fabricación de papel también en forma diluida, en la que la composición se ha diluido a una concentración deseada mediante la adición de agua y/o sustancias auxiliares. En una realización preferente, la composición de agentes blanqueadores fluorescentes, preferentemente acuosa, se introduce, opcionalmente después de dilución con agua, en la pulpa o la suspensión de pulpa. Las composiciones pueden añadirse de forma continua o discontinua. La aplicación es beneficiosa para pulpas que contienen madera y para pulpas exentas de madera, en particular para pulpas que contienen madera. En aplicación de superficie, las composiciones pueden añadirse para preparar licores de prensa de encolado o composiciones de recubrimiento.

Las composiciones acuosas de agentes blanqueadores fluorescentes muestran una estabilidad de almacenamiento alta y facilidad de aplicación. Simultáneamente, proporcionan una alta afinidad (sustantividad) a fibras y un alto rendimiento de blanqueado.

La invención también se refiere a un proceso para blanquear papel que comprende proporcionar una pulpa o suspensión de pulpa; añadir una composición de agentes blanqueadores fluorescentes tal como se ha descrito anteriormente a la pulpa o suspensión de pulpa, preferentemente en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso, más preferentemente del 0,02 al 2 % en peso, en base al 100 % en peso de pulpa seca; producir una hoja de papel a partir de la pulpa; y secar la hoja. En una realización de este proceso, la composición se añade, después de dilución con agua y/o sustancias auxiliares, en particular dilución con agua, a la pulpa o la suspensión de pulpa.

El papel producido usando las composiciones de agentes blanqueadores fluorescentes según la invención muestra una blancura más elevada en comparación con el papel producido usando los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo típicamente usados.

La blancura del papel producido puede caracterizarse por medio de la blancura CIE. Pueden compararse entre ellos agentes blanqueadores fluorescentes distintos con respecto al comportamiento de saturación si se determina de acuerdo con la blancura CIE. En otras palabras, si se usa una cantidad mayor de agente blanqueador fluorescente y no se observa un aumento adicional en la blancura, existe un comportamiento de saturación y pueden incluso aparecer efectos adversos sobre la blancura si se usan cantidades superiores. El efecto de saturación también se refiere al verdeado. El límite de verdeado, es decir, el punto en el cual el aumento de las cantidades del agente blanqueador fluorescente que se usa no da virtualmente como resultado un aumento adicional en la blancura, puede derivarse, por ejemplo, a partir de un diagrama a^*-b^* , en el que a^* y b^* son los coordenados de color en el sistema CIE- $L^*a^*b^*$.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y muestran realizaciones preferentes, sin limitar el alcance de protección.

EJEMPLOS

5

Ejemplo 1 ($R_1, R_2, R_3, R_4 = -CH_2CH_2OH$)

Etapa 1: Reacción de cloruro cianúrico con sal disódica de 2,2'-disulfo-4,4'-etilbenodiamina

10 Un matraz de dos litros equipado con un agitador, electrodo de pH, termómetro y condensador se cargó con 600 ml de agua a 8 °C y 100 g (0,542 mol) de cloruro cianúrico. Después de que el pH haya disminuido a 4,5, se añadió gota a gota una solución de 112,2 g (0,27 mol) de sal disódica de 2,2'-disulfo-4,4'-etilbenodiamina en 835 g de agua. Al mismo tiempo se añadió gota a gota una solución al 10 % (p/p) de hidróxido de sodio (222 g) a la mezcla de reacción para mantener el pH a 4,5 mientras se calentaba la mezcla a 16 °C. Después de la adición de los reactivos la mezcla de reacción se agitó a 16 °C durante 1 hora mientras se mantenía el pH a 4,5.

15

Etapa 2: Reacción del intermedio de la etapa 1 con ácido 4-aminobenzoico

20 Se añadieron 296,1 g de solución al 25 % (p/p) de ácido 4-aminobenzoico (0,54 mol) a la suspensión acuosa de la etapa 1 en un periodo de 45 min. El pH se mantuvo constante (pH = 6,8) mediante la adición simultánea de solución al 10 % de hidróxido de sodio, mientras se aumentó la temperatura gradualmente hasta 60 °C. La mezcla de reacción se agitó después a 60 °C y pH de 6,8 hasta que se detuvo el consumo de la solución de hidróxido de sodio.

20

Etapa 3: Reacción del intermedio de la etapa 2 con dietanolamina

25

Se añadieron 67,8 g (0,54 mol) de dietanolamina a la suspensión acuosa de la etapa 2 en un periodo de 20 minutos. El pH se mantuvo constante (pH = 8) mediante la adición simultánea de solución al 10 % de hidróxido de sodio, mientras se aumentó la temperatura gradualmente hasta 100 °C. La mezcla de reacción se agitó después a 100 °C y pH de 8 durante 3 horas. La solución resultante se enfrió a aproximadamente 50 °C y se aclaró mediante filtración, obteniéndose la solución de un compuesto de fórmula 1 (88,7 %) tal como se muestra más adelante.

30

Ejemplo 2 ($R_1, R_2, R_3, R_4 = -CH_2CH_2OH$)

Etapa 1: Las condiciones son idénticas a las de la Etapa 1 del Ejemplo 1

35

Etapa 2: Reacción del intermedio de la etapa 1 con ácido 2-aminobenzoico

Se añadieron 296,1 g de solución al 25 % (p/p) de ácido 2-aminobenzoico (0,54 mol) a la suspensión acuosa de la etapa 1 en un periodo de 45 min. El pH se mantuvo constante (pH = 6,8) mediante la adición simultánea de solución al 10 % de hidróxido de sodio, mientras se aumentaba la temperatura gradualmente hasta 60 °C. La mezcla de reacción se agitó después a 60 °C y pH de 6,8 hasta que se detuvo el consumo de la solución de hidróxido de sodio.

40

Etapa 3: Reacción del intermedio de la etapa 2 con dietanolamina

45 Se añadieron 67,8 g (0,54 mol) de dietanolamina a la suspensión acuosa de la etapa 2 en un periodo de 20 minutos. El pH se mantuvo constante (pH = 8) mediante la adición simultánea de solución al 10 % de hidróxido de sodio, mientras se aumentaba la temperatura gradualmente hasta 100 °C. La mezcla de reacción se agitó después a 100 °C y pH de 8 durante 3 horas. La solución resultante se enfrió a aproximadamente 50 °C y se aclaró mediante filtración, obteniéndose la solución de un compuesto de fórmula 3 (89,4 %) tal como se muestra más adelante.

50

Ejemplo 3 ($R_1, R_2, R_3, R_4 = -CH_2CH_2OH$)

Etapa 1: Las condiciones son idénticas a las de la Etapa 1 del Ejemplo 1

55 **Etapa 2:** Reacción del intermedio de la etapa 1 con mezcla de ácidos 4-aminobenzoico y 2-aminobenzoico (4/1, p/p)

Se añadieron 296,1 g de una mezcla de ácidos 4-aminobenzoico y 2-aminobenzoico (4/1, p/p) como una solución al 25 % (p/p) a la suspensión acuosa de la etapa 1 en un periodo de 45 min. El pH se mantuvo constante (pH = 6,8) mediante la adición simultánea de solución al 10 % de hidróxido de sodio, mientras se aumentaba la temperatura gradualmente hasta 60 °C. La mezcla de reacción se agitó después a 60 °C y pH de 6,8 hasta que se detuvo el consumo de la solución de hidróxido de sodio.

60

Etapa 3: Reacción del intermedio de la etapa 2 con dietanolamina

65 Se añadieron 67,8 g (0,54 mol) de dietanolamina a la suspensión acuosa de la etapa 2 en un periodo de 20 minutos. El pH se mantuvo constante (pH = 8) mediante la adición simultánea de solución al 10 % de hidróxido de sodio,

mientras se aumentaba la temperatura gradualmente hasta 100 °C. La mezcla de reacción se agitó después a 100 °C y pH de 8 durante 3 horas. La solución resultante se enfrió a aproximadamente 50 °C y se aclaró por filtración, obteniéndose la solución de una mezcla de los compuestos 1 (65 %), 2 (30,3 %) y 3 (4,7 %) tal como se muestra más adelante con un rendimiento general del 84,3 %.

5

Ejemplo 4 ($R_1, R_2, R_3, R_4 = -CH_2CH_2OH$)

Etapa 1: Las condiciones son idénticas a las de la Etapa 1 del Ejemplo 1

10 **Etapa 2:** Reacción del intermedio de la etapa 1 con mezcla de ácidos 4-aminobenzoico y 2-aminobenzoico (1/1, p/p)

Se añadieron 296,1 g de una mezcla de ácidos 4-aminobenzoico y 2-aminobenzoico (1/1, p/p) como una solución al 25 % (p/p) a la suspensión acuosa de la etapa 1 en un periodo de 45 min. El pH se mantuvo constante (pH = 6,8) mediante la adición simultánea de solución al 10 % de hidróxido de sodio, mientras se aumentaba la temperatura gradualmente hasta 60 °C. La mezcla de reacción se agitó después a 60 °C y pH de 6,8 hasta que se detuvo el consumo de la solución de hidróxido de sodio.

15

Etapa 3: Reacción del intermedio de la etapa 2 con dietanolamina

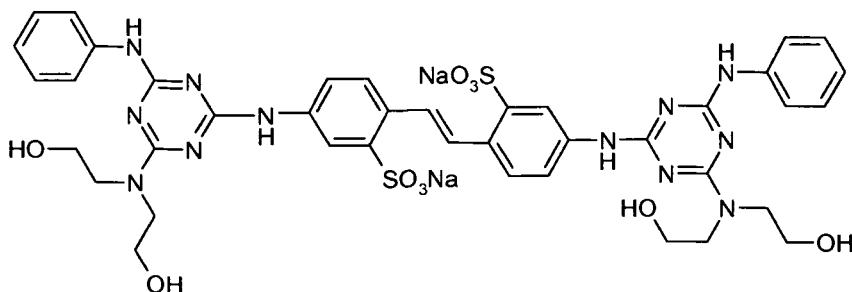
20 Se añadieron 67,8 g (0,54 mol) de dietanolamina a la suspensión acuosa de la etapa 2 en un periodo de 20 minutos. El pH se mantuvo constante (pH = 8) mediante la adición simultánea de solución al 10 % de hidróxido de sodio, mientras se aumentaba la temperatura gradualmente hasta 100 °C. La mezcla de reacción se agitó después a 100 °C y pH de 8 durante 3 horas. La solución resultante se enfrió a aproximadamente 50 °C y se aclaró por filtración, obteniéndose la solución de una mezcla de los compuestos 1 (25,9 %), 2 (48,1 %) y 3 (26 %) tal como se muestra más adelante con un rendimiento general del 92,6 %.

25

Se obtuvieron los agentes blanqueadores fluorescentes tal como se muestran más adelante. El FWA comparativo que se muestra más adelante se usó en el ejemplo de aplicación.

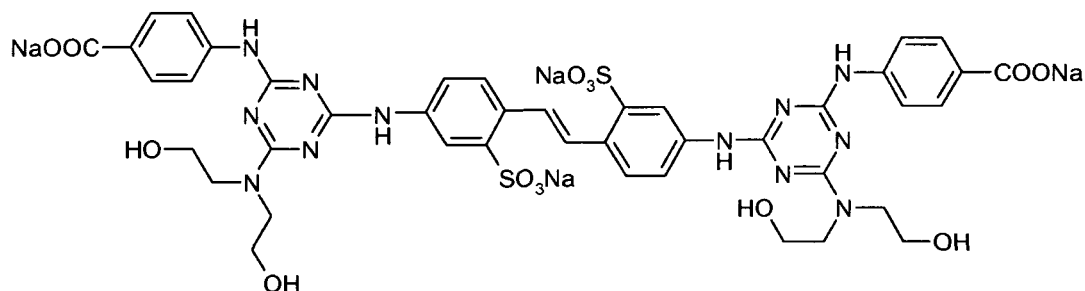
30

FWA comparativo



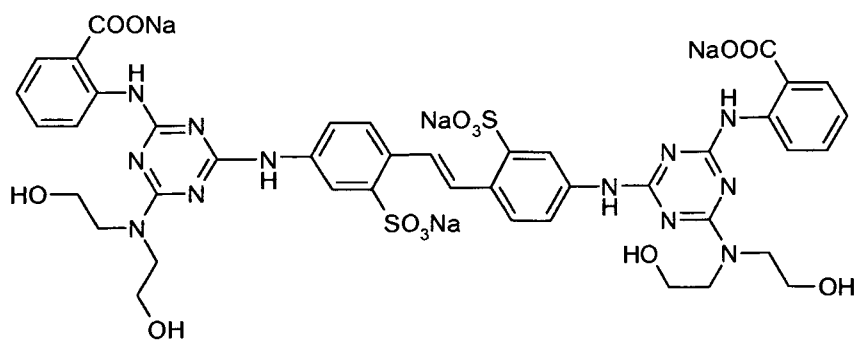
35

Ejemplo 1

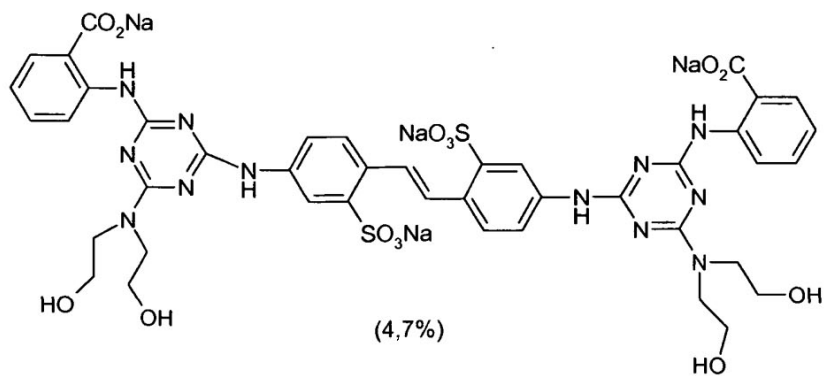
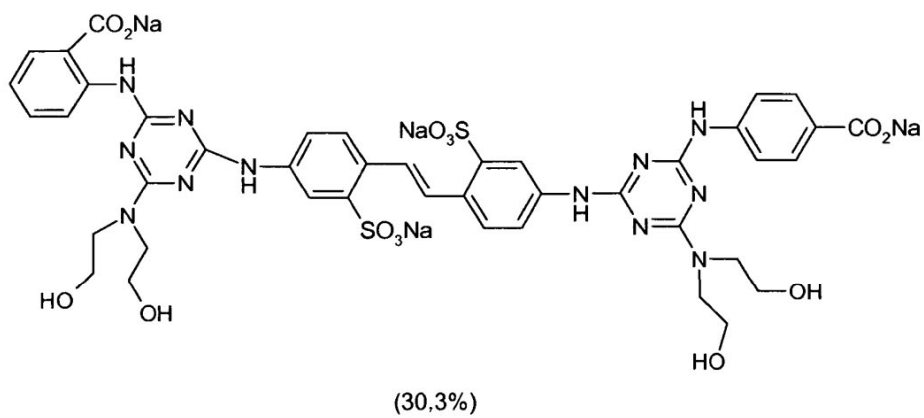
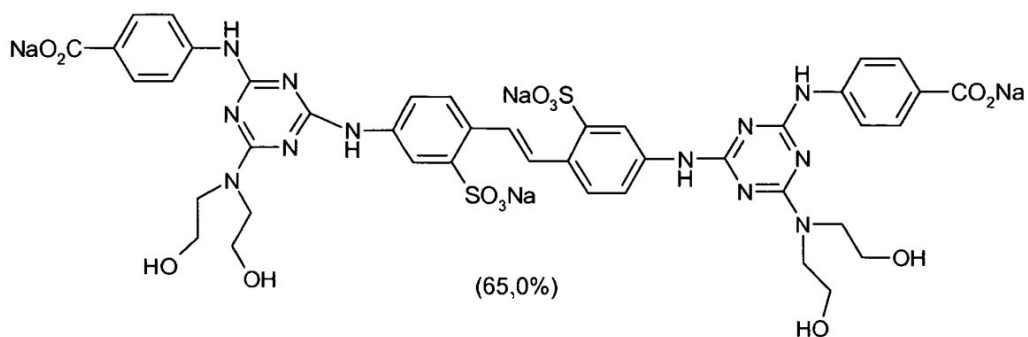


40

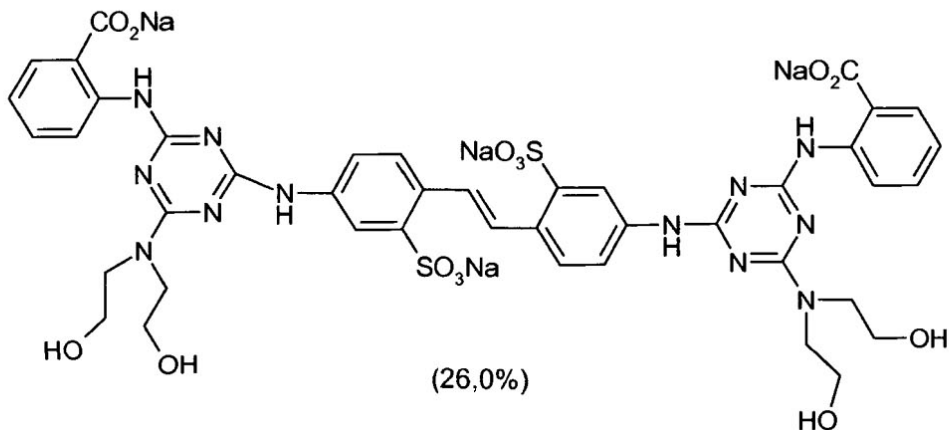
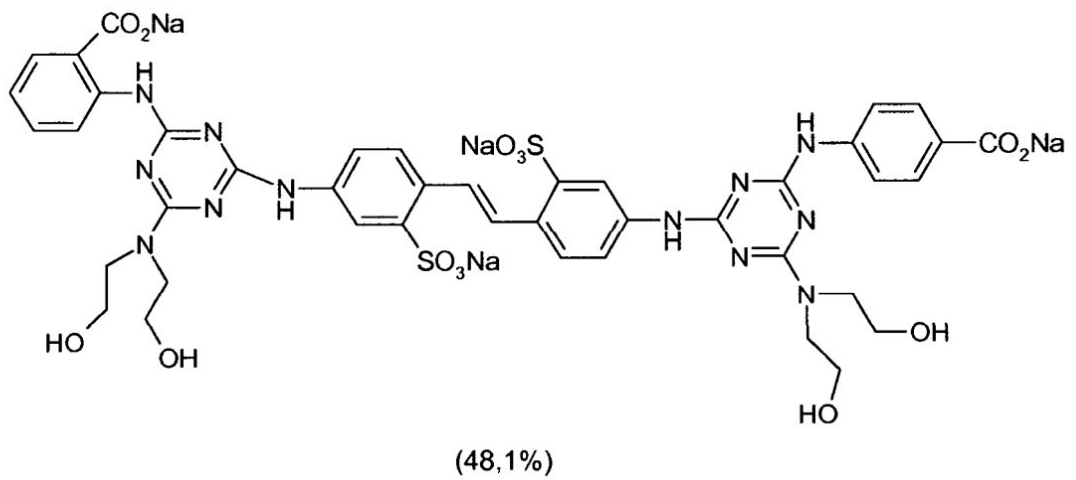
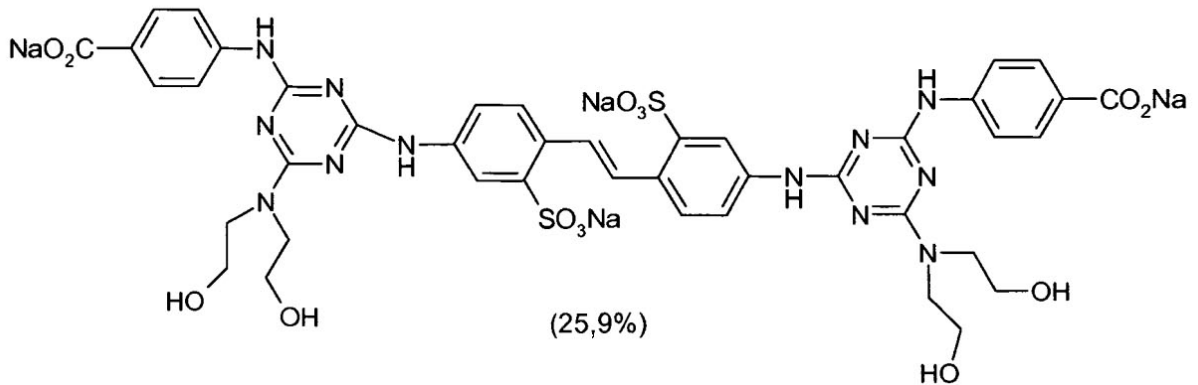
Ejemplo 2



Ejemplo 3



Ejemplo 4



5 Estos agentes blanqueadores fluorescentes y mezclas se usaron en el ejemplo de aplicación siguiente.

Ejemplo de aplicación

10 El rendimiento de blanqueo de los agentes blanqueadores fluorescentes y sus mezclas se estudió usando el procedimiento de ensayo siguiente.

La pasta de papel (suspensión de pulpa) se componía de 85 partes (partes, basadas en peso) de pulpa mecánica y 15 partes de fibras largas con un grado de molido de 40 °SR (Schopper-Riegler).

- 5 Se pesaron 800 ml de la pasta de papel correspondiente al 0,625 % en un vaso de precipitados para preparar una hoja manual de 5g ~ 120g/m² para cada serie de experimentos. Se preparó una solución de agentes blanqueadores fluorescentes al 0,1 % en peso usando agua destilada. Las cantidades de agente blanqueador fluorescentes, tal como indica la tabla 1 siguiente, se obtuvieron añadiendo una cantidad correspondiente de la solución de agentes blanqueadores fluorescentes al 0,1 % en peso mediante una pipeta a la suspensión de pulpa agitada que se dejó en agitación durante 10 minutos después de la adición del agente blanqueador fluorescente. Las cantidades de agente blanqueador fluorescente de la tabla 1 se calculan como ingrediente activo en el 100 % en peso de la pulpa seca.
- 10 Se dispuso un papel de filtro húmedo en la rejilla del formador de hojas, la masa se dispuso sobre la el formador de hojas y se secó con succión. La hoja manual formada se protegió mediante un filtro de secado adicional, se prensó y se secó en una calandra a 100 °C. Después de ello, las hojas manuales obtenidas se equilibraron en un cuarto climatizado en condiciones estándar durante la noche y después se sometieron a medición con un espectrómetro Datacolor (norma ISO2469) determinando CIE, L*, a* y b*, la fuente de luz usada se basó en la norma ISO2469.
- 15 Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1 y se muestran adicionalmente en la Fig. 1.

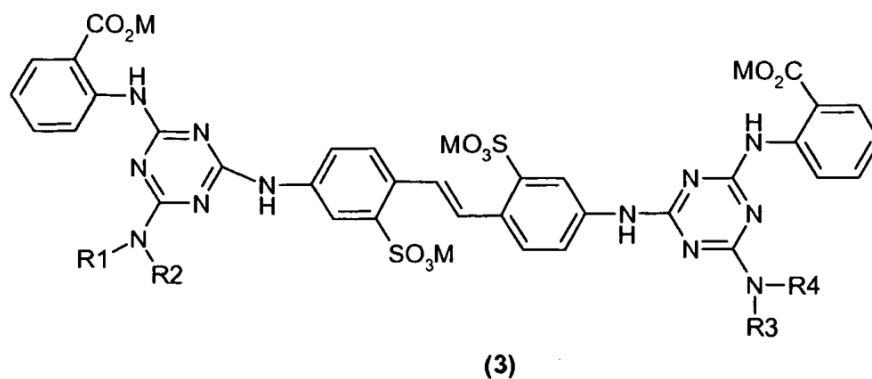
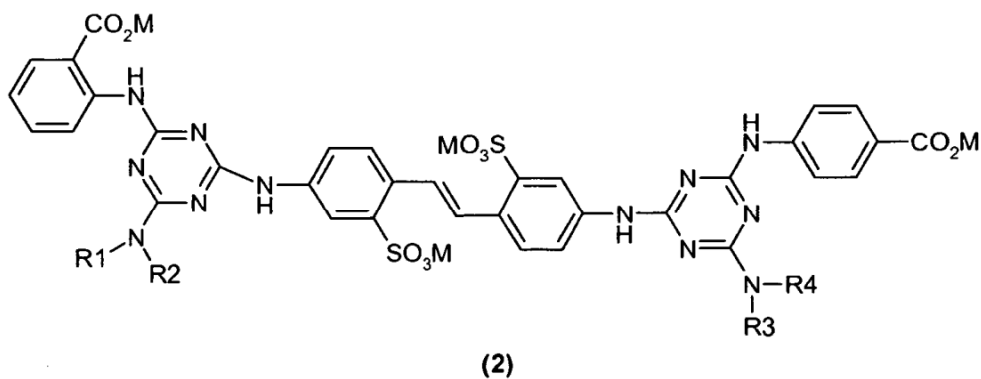
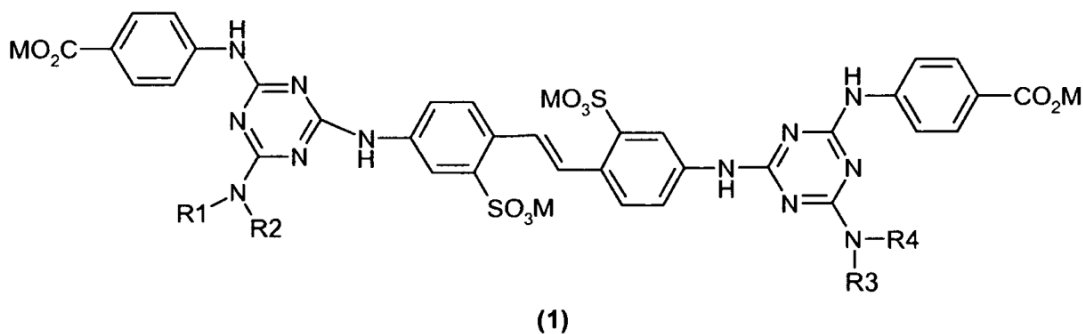
TABLA 1

FWA	Cantidad (% en peso) de FWA	Blancura CIE	L*	a*	b*
Ejemplo 1	0,19	23,81	91,87	0,01	12,12
	0,28	26,58	91,96	0,05	11,58
	0,37	29,43	92,05	0,07	11,03
	0,46	32,11	92,20	0,04	10,30
Ejemplo 2	0,19	22,34	91,85	-0,04	12,43
	0,28	27,45	92,02	0,03	11,43
	0,37	29,54	92,04	0,02	11,18
	0,46	30,14	92,10	0,01	10,90
Ejemplo 3	0,19	23,84	91,87	0,02	12,12
	0,28	27,54	91,99	0,07	11,40
	0,37	30,14	92,05	0,10	10,88
	0,46	31,76	92,09	0,08	10,55
Ejemplo 4	0,19	26,15	92,03	0,04	11,72
	0,28	29,36	92,09	0,10	11,07
	0,37	30,72	92,06	0,09	10,97
	0,46	31,05	92,03	0,10	10,67
FWA comparativo	0,19	22,09	91,85	-0,05	12,48
	0,28	24,59	91,91	0,03	11,98
	0,37	26,60	91,96	0,06	11,69
	0,46	28,41	92,05	0,08	11,25

- 20 Por lo tanto, las composiciones de agentes blanqueadores fluorescentes según la invención muestran un mejor rendimiento de blanqueado que los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfuro individuales.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de agente blanqueador fluorescente para blanquear ópticamente papel o cartón, conteniendo la composición al menos dos agentes blanqueadores fluorescentes seleccionados de los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmula (1), fórmula (2) y fórmula (3)



en las que

- 10 R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, alquilo $C_1 - C_4$, cianoalquilo $C_2 - C_4$ o alcohalquilo $C_2 - C_4$ o alcohalquilo $C_1 - C_4$; o R_1 y R_2 o R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, junto con un átomo de N forman un anillo de morfolina, piperidina o pirrolidina; o $-(CH_2)_i-SO_3M$, en el que i es 1, 2 ó 3; o $-(CH_2)_i-COOR$, $-(CH_2)_i-CONHR$, $-(CH_2)_i-OR$, en los que i es un número entero de 1 a 4, R es alquilo C_1-C_3 o tiene el mismo significado que M ;
- 15 M representa hidrógeno, o un equivalente de un catión, en particular Li, Na, K, Ca, Mg, amonio o amonio que es mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con alquilo $C_1 - C_4$ o hidroalquilo $C_2 - C_4$.

2. La composición de agente blanqueador fluorescente según la reivindicación 1, en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan, independientemente uno de otro, hidroalquilo $C_2 - C_4$ o alcohalquilo $C_1 - C_4$.

20

3. La composición de agente blanqueador fluorescente según la reivindicación 1 ó 2, en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan hidroxietilo.
- 5 4. La composición de agente blanqueador fluorescente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición contiene los agentes fluorescentes de fórmula (1), fórmula (2) y fórmula (3).
- 10 5. La composición de agente blanqueador fluorescente de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición contiene al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (1) en una cantidad del 0 al 99 % en peso, al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (2) en una cantidad del 0 al 99 % en peso y al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (3) en una cantidad del 0 al 99 % en peso, en cada caso en base al 100 % en peso de la cantidad total del agente blanqueador fluorescente presente de las fórmulas (1), (2) y/o (3).
- 15 6. La composición de agente blanqueador fluorescente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición contiene agua, en particular en una cantidad del 20 al 90 % en peso, en base al 100 % en peso de la cantidad total de los agentes blanqueadores fluorescentes y agua.
- 20 7. La composición de agente blanqueador fluorescente según la reivindicación 6, en la que la composición acuosa de agente blanqueador fluorescente contiene menos del 30 % en peso, en particular menos del 20 % en peso, de otros componentes.
- 25 8. Un proceso para preparar una composición de agente blanqueador fluorescente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores haciendo reaccionar cloruro cianúrico con ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico o una sal del mismo, ácido 2-aminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico, y aminas alifáticas sustituidas o compuestos heterocíclicos apropiados.
- 30 9. Uso de la composición de agente blanqueador fluorescente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para blanquear ópticamente papel o cartón.
- 35 10. El uso de la composición de agente blanqueador fluorescente según la reivindicación 9, en la suspensión (masa) de pulpa o la pulpa.
11. El uso de la composición de agente blanqueador fluorescente según la reivindicación 10 en pulpa exenta de madera o pulpa que contiene madera, en particular en pulpa que contiene madera.
- 40 12. El uso de la composición de agente blanqueador fluorescente según la reivindicación 9 para blanquear ópticamente papel en la superficie, en particular mediante aplicación de recubrimiento o de prensa de encolado.
- 45 13. Un proceso para blanquear papel que comprende proporcionar una pulpa o suspensión de pulpa, añadir una composición de agente blanqueador fluorescente tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a la pulpa o la suspensión de pulpa, producir una hoja de papel y secar la hoja.
14. El proceso según la reivindicación 13, en el que se añade la composición de agente blanqueador fluorescente después de dilución con agua y/o coadyuvantes, a la pulpa o a la suspensión de pulpa.
15. Papel que puede obtenerse mediante el proceso según la reivindicación 13 ó 14.

Fig. 1

